



(21) 申請案號：105138721

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 30 日

(51) Int. Cl. :

*H01L51/00 (2006.01)**H01L51/50 (2006.01)*

(30) 優先權：2011/11/30

歐洲專利局

11 191 350.5

(71) 申請人：諾瓦發光二極體股份公司 (德國) NOVALED AG (DE)

德國

(72) 發明人：多羅科 沙夏 DOROK, SASCHA (DE)；諾爾納 邁克 ROTHE, CARSTEN (DE)；

羅斯 卡斯登 FADHEL, OMRANE (DE)；法德希爾 奧姆蘭 (FR)

(74) 代理人：蔡清福

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：3 共 26 頁

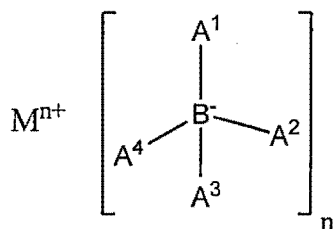
(54) 名稱

有機電子裝置及其用途

ORGANIC ELECTRONIC DEVICE AND USE THEREOF

(57) 摘要

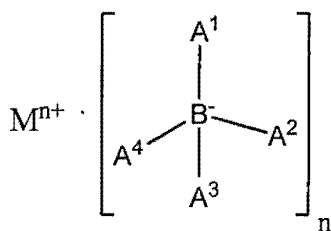
本發明與有機電子裝置有關，其包含第一電極、第二電極以及介於第一與第二電極間的包含根據結構式(I)之化合物的實質有機層：



結構式(I)

其中 M 為金屬離子，A<sup>1</sup>-A<sup>4</sup> 的每個係獨立地選自 H、被取代的或未被取代的 C6-C20 芳基以及被取代的或未被取代的 C2-C20 雜芳基，以及 n 為金屬離子的原子價。

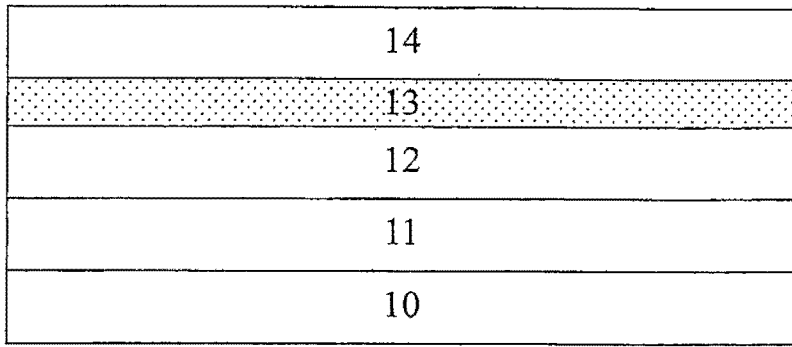
The present invention relates to an organic electronic device, comprising a first electrode, a second electrode, and a substantially organic layer comprising a compound according to formula (I) between the first and the second electrode:



Formula (I)

wherein M is a metal ion, each of A<sup>1</sup> - A<sup>4</sup> is independently selected from H, substituted or unsubstituted C6-C20 aryl and substituted or unsubstituted C2-C20 heteroaryl and n is valency of the metal ion.

指定代表圖：



符號簡單說明：

10 . . . 基板

11 . . . 陽極

12 . . . EML/吸收層

13 . . . EIL

14 . . . 陰極

第1圖

※ 申請案號：105138721 (由101145002分割)

**H01L 51/00** (2006.01)

※ 申請日：101/11/30

**H01L 51/50** (2006.01)

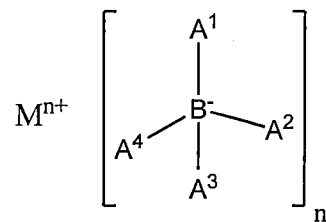
**【發明名稱】(中文/英文)**

有機電子裝置及其用途

ORGANIC ELECTRONIC DEVICE AND USE THEREOF

**【中文】**

本發明與有機電子裝置有關，其包含第一電極、第二電極以及介於第一與第二電極間的包含根據結構式(I)之化合物的實質有機層：

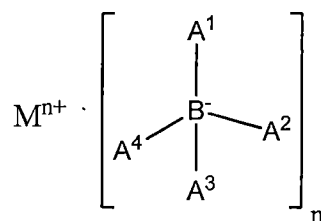


結構式(I)

其中M為金屬離子，A<sup>1</sup> - A<sup>4</sup>的每個係獨立地選自H、被取代的或未被取代的C6-C20芳基以及被取代的或未被取代的C2-C20雜芳基，以及n為金屬離子的原子價。

**【英文】**

The present invention relates to an organic electronic device, comprising a first electrode, a second electrode, and a substantially organic layer comprising a compound according to formula (I) between the first and the second electrode:



Formula (I)

wherein M is a metal ion, each of A<sup>1</sup> - A<sup>4</sup> is independently selected from H, substituted or unsubstituted C6-C20 aryl and substituted or unsubstituted C2-C20 heteroaryl and n is valency of the metal ion.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- |    |         |
|----|---------|
| 10 | 基板      |
| 11 | 陽極      |
| 12 | EML/吸收層 |
| 13 | EIL     |
| 14 | 陰極      |

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

有機電子裝置及其用途

ORGANIC ELECTRONIC DEVICE AND USE THEREOF

## 【技術領域】

【0001】 本發明與有機電子裝置有關以及與在此類有機電子裝置中特定化合物之用途有關。

## 【先前技術】

【0002】 可使用有機電子裝置像是有機半導體以製造簡單的電子元件，例如電阻器、二極體、場效應電晶體，也可製造光電元件如有機發光裝置（例如，有機發光二極體（OLED）以及許多其他者）。有機半導體及其裝置的工業與經濟的重要性係反映於使用有機半導體主動層（active layer）數量的增加以及對此主題的工業關注增加。

【0003】 OLED係根據電發光的原理，其中電子-電洞對（所謂的激子（exciton））在光的發射下復合。為此以夾層結構的形式建構OLED，其中將至少一有機薄膜安排為介於兩電極間的活性材料，將正與負電荷載子注入至有機材料，並且電荷傳輸從電洞或電子至有機層的復合區域（發光層）發生，在該處電荷載子復合至單態及/或三重態激子於光發射下發生。隨後激子的輻射復合引起由光發射二極體發射之可見有用光的發射。為了這個光可離開元件，電極中的至少一者必須是透明的。典型地，透明的電極由命名為TCO之導電氧化物（透明的導電氧化物）或非常薄的金屬電極組成；然而可使用其他材料。OLED製造的起點為將OLED各自之層應用所在的基板。若最靠近基板的電極為透明的，該元件被稱為「下發光型OLED」，並且若其他電極被設計為透明的，該元件被稱為「上發光型

OLED」。OLED之層可包含小分子、聚合物或為混合的。

**【0004】** 數個OLED的操作參數被持續地改良以增強整體電源效率。一個重要的參數為操作電壓，其可由改良電荷載子的傳輸及/或降低能量屏障（例如來自電極的注入屏障）來調整，另一重要數值為量子效率，且亦為非常相關的是裝置的壽命。其他有機裝置，例如有機太陽能電池亦需要改進效率，其現今最好在大約9%。

**【0005】** 像OLED，有機太陽能電池具有介於兩電極間有機層堆疊。在太陽能電池中，一定有至少一有機層負責光的吸收，以及分離由吸收（具光活性的）造成的激子之界面。界面可為雙層異質界面、塊材異質界面或可包含更多層，例如在階段性界面。亦可提供感應層與其他者。為了增加的效率，需要良好的電荷載子傳輸，在一些裝置結構中傳輸區域必須不吸收光，因此傳輸層與光作用層可包含不同材料。亦可採用電荷載子及/或激子阻斷層。現今高效能太陽能電池為多層太陽能電池，一些裝置結構為堆疊的（多界面太陽能電池）並且由連接單元連結（亦稱為複合層）；然而若發現對的材料，單界面太陽能電池可具有高性能。裝置的範例提供於US2009217980或US2009235971。

**【0006】** 不同於OLED以及有機太陽能電池，電晶體不需要整個半導體（通道）層的摻雜，因為可得的電荷載子濃度係由第三電極（閘極電極）所供應的電場確定。然而，習知有機薄膜電晶體（OTFT）需要非常高的電壓來操作。有需要降低此操作電壓；此類最佳化可以例如合適的注入層完成。

**【0007】** 有機電晶體亦稱為有機場效應電晶體。預計可使用大量的OTFT於例如低成本的非接觸式識別標籤（RFID）以及螢幕控制之積體電路。為實現低成本的應用，一般需要薄層程序以製造電晶體。近年來已改良性能特徵至有機電晶體的商業化是可預見的這樣的程度。舉例來說，已報導在OTFT以稠五苯（pentacene）為基礎之電洞的高達 $5,5 \text{ cm}^2/\text{V}$ 之高場效

應遷移 (Lee et al., Appl. Lett. 88, 162109 (2006))。典型的有機場效應電晶體包含有機半導體材料之主動層 (半導體層) 材料，其於操作期間形成導電通道、以半導體層交換電荷的汲極以及源極電極，以及以介電層而與半導體層電性隔離之閘極電極。

**【0008】** 對於改良有機電子裝置中的電荷載子注入及/或導電性有明確的需要。降低或消除介於電極以及電子傳輸材料 (ETM) 間電荷注入的屏障強烈有助於提高裝置的效率。現今，有兩個主要方法降低電壓並且增強有機電子裝置的效率：電荷載子注入的改良以及傳輸層導電性的改良。可將兩方法結合使用。

**【0009】** 舉例來說，US 7,074,500揭露OLED的元件結構，其導致大幅改良的來自電極至有機層之電荷載子注入。此效果係根據對電極界面之有機層中的能階相當大的能帶彎曲，其結果為以穿隧機制為基礎之電荷載子注入是可能的。摻雜層的高導電性亦避免OLED操作期間發生的電壓下降。可能發生於介於電極與電荷載子傳輸層間的OLED之注入屏障為與熱力學上調整的最低操作電壓相較下操作電壓增加的主要原因之一。基於這個原因，已作出許多嘗試以降低注入屏障，例如經由使用低功函數的陰極材料，例如鈣或鋇之類的金屬。然而，這些材料為高度反應性的，難以加工並且僅適合於有限程度上作為電極材料。而且，經由使用此類陰極而實現的操作電壓的任何降低僅僅是局部的。

**【0010】** 常使用具有低功函數的金屬，特別是鹼金屬 (例如Li與Cs) 作為陰極材料或注入層以促進電子注入。它們亦被廣泛使用為摻雜物以增加ETM、US6013384、US6589673的導電性。金屬例如Li與Cs提供基質的高導電性，否則難以將其摻雜 (例如BPhen、Alq3)。

**【0011】** 然而，低功函數金屬的使用具有數個缺點。眾所周知金屬可輕易地擴散通過半導體，最終到達光作用層淬息激子，從而降低裝置的效率與壽命。另一缺點為其曝露於空氣時對氧化作用的高感應性。因此，使

用此類金屬作為摻雜物、注入或陰極材料的裝置在製造期間需要空氣的嚴格排除以及其後的嚴格封裝。另一眾所周知的缺點為超過10 mol. %的摻雜物高莫耳摻雜濃度可能增加傳輸層中不想要的光吸收。而另一問題為許多簡易的氧化還原摻雜物如Cs的高揮發性，造成裝置組裝過程中的交叉汙染，使得它們在裝置製造工具中的使用缺乏吸引力。

**【0012】** 將金屬取代為n-摻雜物及/或ETM注入材料的另一個方法為帶有強施體特性之化合物的使用，例如四(1,3,4,6,7,8-六氫-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶合)二鎢(II) ( $W_2(hpp)_4$ ) 或  $Co(Cp^*)_2$  (US2009/0212280、WO2003/088271)，其具有與鹼土金屬相較下類似或稍低的摻雜/注入能力。由於其依然夠高的電子供給能力，它們曝露在空氣下亦經歷快速衰敗，使得它們在裝置製造中難以處理。

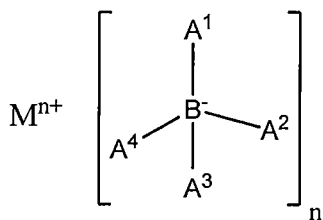
**【0013】** 亦知道將金屬有機複合物（例如喹啉鋰(LiQ)）混合至電子傳輸層以改良裝置，然而改良的確切機制仍不為人熟知。調查顯示LiQ的使用仍導致OLED高操作電壓。

**【0014】** 因此，非常需要提供擁有高摻雜/電荷注入能力以容許高效率有機電子裝置基本上保持裝置的長期穩定性以及在空氣中無限穩定的材料。

**【0015】** 因此提供克服上述的技藝限制狀態以及具有相較於先前技藝之電子裝置下改良的效能之有機電子裝置為本發明的目標。提供具有反映至更高電源效率之降低的操作電壓與更長壽的有機電子裝置尤其是目標。

### **【發明內容】**

**【0016】** 該目標是由有機電子裝置實現，其包含第一電極、第二電極以及介於第一與第二電極間的包含根據結構式(I)之化合物的實質有機層：



結構式(I)

其中M為金屬離子， $A^1 - A^4$ 的每個係獨立地選自H、被取代的或未被取代的C6-C20芳基以及被取代的或未被取代的C2-C20雜芳基，以及n為金屬離子的原子價。

**【0017】** 較佳地，n是1或2。更佳地，M是鹼金屬或鹼土金屬。最佳地，M是Li或Mg。在較佳具體實施例中，實質有機層包含電子傳輸基質化合物。

**【0018】** 其他較佳具體實施例係揭露於附屬項中。

**【0019】** 在進一步較佳具體實施例中，電子傳輸基質包含咪唑或P=O官能基。

**【0020】** 而且，根據結構式(I)之化合物以及電子傳輸基質化合物較佳地以同質混合物的形式存在於實質有機層。

**【0021】** 要了解共價性鏈結於被取代的餘芳基或雜芳基的所有碳原子係包括在指定給此碳剩餘物的碳原子整體數量中。該用語C10芳基因此例如不僅包含1-或2-萘基，尚且包含所有同分異構的丁苯基、二乙苯基、甲丙基苯基以及四甲基苯基。

**【0022】** 進一步地芳基的範例為苯基、甲苯基、二甲苯基、1,1'-聯苯基。雜芳基可較佳地包含多至三雜原子，其係獨立地選自N、O與S。在較佳具體實施例中，雜芳基係經由氮原子連接。更佳地，雜芳基基團為二唑基基團。更佳地，該二唑基基團為吡唑基。進一步地雜芳基的範例為咪唑基、三唑基、吡啶基、二甲基咪唑基、二甲基吡唑基以及諸如此類。

**【0023】** 此外，有機電子裝置可選自於有機發光二極體、有機太陽能電池以及有機場效應電晶體。

【0024】 較佳的為有機電子裝置，其中該裝置為第一電極是陽極、第二電極為陰極的有機發光二極體，並且該裝置進一步地包含介於陽極與陰極間的發光層，以及其中實質有機層係包含於陰極與發光層之間。替代地或額外地，有機電子裝置的發光層包含發光聚合物。

【0025】 最後較佳地為在有機電子裝置中根據結構式(I)的材料之用途，特別地在及/或相鄰於裝置的電子傳輸層作為摻雜物。

### 較佳的用途

【0026】 較佳地將根據結構式(I)之化合物用於傳輸及/或注入層，更較佳地用於電子傳輸層及/或電子注入層。

【0027】 根據結構式(I)之化合物是空氣中穩定的並且能夠不分解而蒸發。它們在各種溶劑中亦為可溶的。此使得根據結構式(I)之化合物特別容易使用於製造的程序中。

【0028】 發明的有機電子裝置較佳地包含分層結構，其包括基板、陽極與陰極、被置於分層結構內介於陽極與陰極間的至少一實質有機層。

【0029】 實質有機層可進一步地包含電子傳輸基質化合物。電子傳輸材料構成較佳地實質有機層10 wt%或更多。此容許電荷傳輸通過該層。更較佳的為40 wt%或更多。對於電子傳輸層，電子傳輸基質為層的主要組成物是更較佳的。

【0030】 作為電子傳輸層的基質材料，可採用例如富勒烯 (fullerene) 像是舉例來說C60、噁二唑衍生物像是例如2-(4-聯苯)-5-(4-叔-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑、以喹啉為基礎的化合物像是例如雙(苯基喹啉)或寡噻吩 (oligothiophene)、茈衍生物像是例如茈四甲酸二酐、萘衍生物像是例如萘四甲酸二酐，或是稱為電子傳輸材料中之基質的其他類似化合物。

【0031】 電子傳輸材料包含磷氧化物或咪唑官能基是較佳的。

【0032】 良好適合作為電子傳輸材料的化合物係來自以下的化合物：

– US2007/0138950，較佳地，第22頁之化合物(1)與(2)、第23頁之化合

物(3)、(4)、(5)、(6)與(7)、第25頁之化合物(8)、(9)與(10)，以及第26頁之化合物(11)、(12)、(13)與(14)，將其化合物以引用的方式併入本文；

– US2009/0278115 A1，較佳地，第18頁之化合物(1)與(2)，將其化合物以引用的方式併入本文；

– 來自US2007/0018154的化合物，較佳地為申請專利範圍第10項中所述之化合物，第19頁之結構式1-1、1-2、1-3、1-4、1-5、1-6，第20至26頁之1-7至1-146。來自US2008/0284325 A1的化合物，較佳地為第4頁之化合物：2-(4-(9,10-二苯基蔥-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑，2-(4-(9,10-二([1,1'-聯苯]-2-基)蔥-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑，2-(4-(9,10-二(萘-1-基)蔥-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑，2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蔥-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑，2-(4-(9,10-二([1,1':3',1''-三聯苯]-5'-基)蔥-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑，以及第5頁之化合物，將其化合物以引用的方式併入本文；

– 來自US2007/0222373的萘衍生物，較佳地，來自第17頁之化合物(A-1)與(A-2)、來自第18頁之化合物(A-3)以及來自第19頁的(A-4)，將其化合物以引用的方式併入本文；

– 來自US2008/0111473之化合物，較佳地，第61頁之化合物1、第62頁之化合物2、第63頁之化合物3與4、第64頁之化合物5，以及第65頁之化合物6，將其化合物以引用的方式併入本文；

– US2010/0157131之來自第20頁之化合物H-4，以及第12頁的化合物(1)與(2)，將其化合物以引用的方式併入本文；

– 來自US2010/0123390的化合物，根據一般結構式(1)，較佳地，化合物H4、H5 p.21、H7 p.22、H11、H12、H13 p.23、H16與H18 p.24，將其化合物以引用的方式併入本文；

– US2007/0267970，較佳地2-([1,1'-聯苯]-4-基)-1-(4-(10-(萘-2-基)蔥-9-基)苯基)-2,7a-二氫-1H-苯并[d]咪唑（化合物1）、2-([1,1'-聯苯]-2-

基)-1-(4-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)-2,7a-二氫-1H-苯并[d]咪唑 (化合物2)。  
來自US2007/0196688之化合物(C-1), p. 18, 將其以引用的方式併入本文。

【0033】 其他適合的化合物為7-(4'-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)-[1,1'-聯苯]-4-基)二苯并[c,h]吡啶 (ETM1)、(4-(二苯并[c,h]吡啶7-基)苯基)二苯基氧化磷 (ETM2)、7-(4-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基)二苯并[c,h]吡啶 (ETM5)。

【0034】 適合的電洞傳輸材料 (HTM) 可以是, 舉例來說來自二胺類的HTM, 其中提供至少介於兩二胺氮間的共軛系統。範例為N4,N4'-二(萘-1-基)-N4,N4'-二苯基-[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺 (HTM1)、N4,N4,N4'',N4''-四([1,1'-聯苯]-4-基)-[1,1':4',1''-三聯苯]-4,4''-二胺 (HTM2)。二胺的合成係充分描述於文獻; 許多二胺HTM為商業上輕易可得的。

【0035】 將了解亦可在混合物中伴隨彼此或伴隨本發明之上下文中的其他材料而使用上述基質材料。將了解亦可採用適合的具有半導體特性的其他有機基質材料。

【0036】 在另一較佳的具體實施例中, 實質有機層係存在於pn界面, pn界面具有至少兩層, 亦即p-與n-層, 並且隨選地夾層i介於其間, 其中該夾層i及/或n-層為實質有機半導體層。

【0037】 有機電子裝置可額外地包含聚合物半導體層。

【0038】 有機電子裝置亦可為場效應電晶體, 其包含半導體通道、源極電極以及汲極電極, 而實質有機層被提供於半導體通道以及源極電極與汲極電極中的至少一者之間。

【0039】 在進一步的最較佳的具體實施例中, 包含根據結構式(I)之化合物的實質有機層為電子注入層及/或電子傳輸層。

【0040】 發明的有機電子裝置之任何層, 特別是實質有機層可經由已知技術沉積, 例如真空熱蒸鍍 (VTE)、有機蒸氣相沉積、雷射誘導熱轉移、旋轉塗布、刮板或狹縫塗布、噴墨印刷等等。根據本發明之製備有機電子

裝置的較佳方法為真空熱蒸鍍。

【0041】 令人驚訝地，發現發明的有機電子裝置克服了先前技藝裝置的缺點並且特別地具有與先前技藝之電子裝置相較之下的改良效能，例如效率方面。

#### 注入層

【0042】 在較佳的具體實施例中，具有根據結構式(I)之化合物作為其主要組合物的實質有機層係鄰近於陰極，較佳地介於陰極與ETL（電子傳輸層）或HBL（電洞阻隔層）中的一者之間。本發明具有優點，其特別對於非反相結構而言，最簡單的形式亦是與不使用注入層的結構相較下顯著改良性能的結構。可使用根據結構式(I)的化合物作為純層（pure layer），然後較佳地為介於電子傳輸層（ETL或HBL）以及陰極間唯一的層。在這方面對OLED而言，若發射區離陰極遠，EML（發射層）與ETL基質可以是相同的。在另一具體實施例中，ETL與EML為不同組合物，較佳地為不同基質的層。

【0043】 作為有機電子裝置中的注入層之此類純層具有較佳的介於0.5 nm與5 nm之厚度。

【0044】 包含根據結構式(I)之化合物的層之厚度為標稱厚度，通常由沉積於某區域的質量以材料密度的知識計算此類厚度。舉例來說，以真空熱蒸鍍VTE，標稱厚度為經由厚度監控儀器所表示的數值。實際上，由於層不是同質的並且在至少一界面不為平坦的，其最終厚度難以測量，在這個情況中，可使用平均數值。在這方面陰極隨選地具有任何表面修飾以修飾其電相關特性之導電性，例如，以改善其功函數或導電性。較佳地，陰極為雙層，更較佳地它是單一層以避免複雜。

#### 半導體層

【0045】 有機層為相鄰於陰極的電子傳輸層並且包含根據結構式(I)之化合物是甚至更較佳的。若ETL直接相鄰於陰極，此簡化具有不需要額外注入層的優點。替代地，可在ETL與陰極之間提供額外的注入層。此額外之

層可為具有根據結構式(I)之化學化合物作為其主要組合物的層（如同上述已說明者）。在一甚至更較佳的具體實施例中，ETL在陰極下方（其間無其他層），其中陰極為上電極，其於形成ETL（非反相結構）之後形成。

【0046】 對OLED而言，若發射區離陰極遠，EML（發射層）與ETL基質可以是相同的。在另一具體實施例中，ETL與EML為不同組合物，較佳地為不同基質之層。

### 本發明的優點

【0047】 令人驚訝地，觀察到OLED壽命的改善以及操作電壓的降低。

### 聚合物混合OLED或太陽能電池

【0048】 在進一步較佳的具體實施例中，結合聚合物半導體、較佳地介於陰極與聚合物層間而使用包含根據結構式(I)之化合物的實質有機層，其中該聚合物層較佳地包含裝置之光電活性區域（OLED的發光區域或太陽能電池的吸收區域）。可結合那聚合物層而使用包含根據結構式(I)之化學化合物或其組成之層的所有替代方案。範例性的替代層可以是由根據結構式(I)之化合物所組成的注入層、包含化學化合物與金屬的注入層、具有伴隨或不伴隨金屬的化合物之電子傳輸層。然後向陰極的電子界面被強力改善，其提供化合物(I)高電子注入能力。

### 電摻雜

【0049】 可使用本發明作為有機半導體層之傳統摻雜的替代品。經由使用摻雜之用語，其如同上述解釋地意指電摻雜。此摻雜亦可稱為氧化還原摻雜或電荷轉移摻雜。已知摻雜增加半導體基質的電荷載子密度朝往未摻雜基質的電荷載子密度。與未摻雜的半導體基質相較，電摻雜半導體層亦具有增加的有效移動性。

【0050】 US2008227979詳細揭露有機傳輸材料亦稱為基質的摻雜，其伴隨無機與有機摻雜物。基本上，有效電子傳輸由摻雜物至基質發生，

其增加基質的費米能階。在p-摻雜的有效傳輸之情況下，摻雜物的LUMO能階比基質的HOMO能階較佳地更加負向或較基質的HOMO能階至少稍微地較正向（不多於0.5 eV）。對n-摻雜的情況來說，摻雜物的HOMO能階比基質的LUMO能階較佳地更正向或較基質的LUMO能階至少稍微地更負向（不低於0.5 eV）。進一步地更希望由摻雜物至基質的能量傳輸之能階差小於+ 0.3 eV。

**【0051】** 摻雜的電洞傳輸材料之典型範例為：銅苯二甲藍（CuPc），其HOMO能階為大約-5.2 eV、以四氟-四氰基醌二甲烷（F4TCNQ）摻雜，其LUMO能階為大約-5.2 eV；以F4TCNQ摻雜的苯二甲藍鋅（ZnPc）（HOMO = -5.2 eV）；以F4TCNQ摻雜的a-NPD（N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺）。

**【0052】** 本發明的較佳模式中之一者為伴隨OLED電洞傳輸側的OLED，其包含p-摻雜物以及包含根據結構式(I)之材料的電子傳輸側。舉例來說：伴隨p-摻雜的HTL之OLED以及伴隨ETM以及根據結構式(I)之材料的ETL。

### **【圖式簡單說明】**

**【0053】** 第1圖說明發明的有機電子裝置之第一具體實施例；

**【0054】** 第2圖說明發明的有機電子裝置之第二具體實施例；

**【0055】** 第3圖顯示發明的有機電子裝置之第三具體實施例。

### **【實施方式】**

#### 有機電子裝置

**【0056】** 第1圖說明形成OLED或太陽能電池的層堆疊形式之發明的有機電子裝置之第一具體實施例。在第1圖中，10為基板，11為陽極，12為EML或吸收層，13為EIL（電子注入層），14為陰極。

**【0057】** 層13可為根據結構式(I)之化合物的純層。陽極與陰極中的至

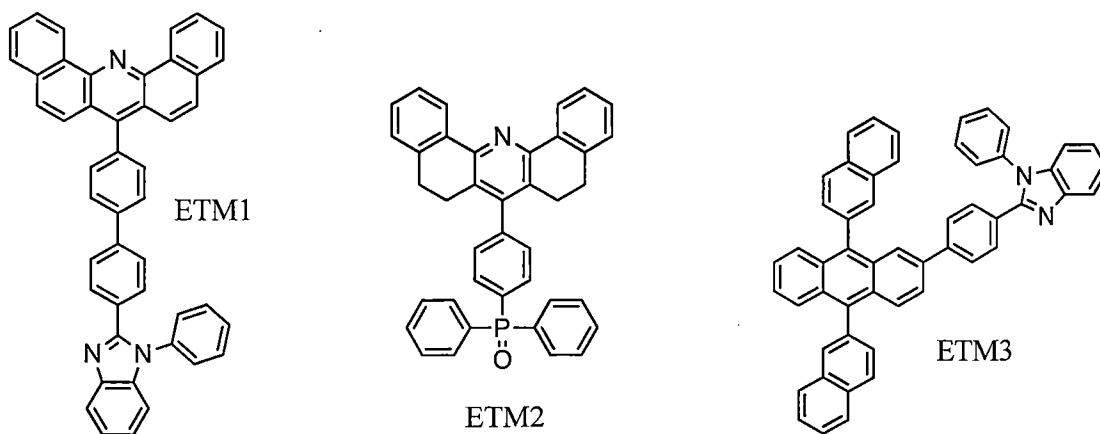
少一者為至少半透明的。反相結構亦為預見的（未顯示），其中陰極係於基板上（陰極較陽極離基板更近，並且層11-14的次序為相反的）。堆疊可包含額外之層，例如ETL、HTL等等。

【0058】 第2圖表示形成OLED或太陽能電池的層堆疊形式之發明的有機電子裝置之第二具體實施例。此處，20為基板，21為陽極，22為EML或吸收層，23為ETL，24為陰極。層23包含電子傳輸基質材料以及根據結構式(I)之化合物。

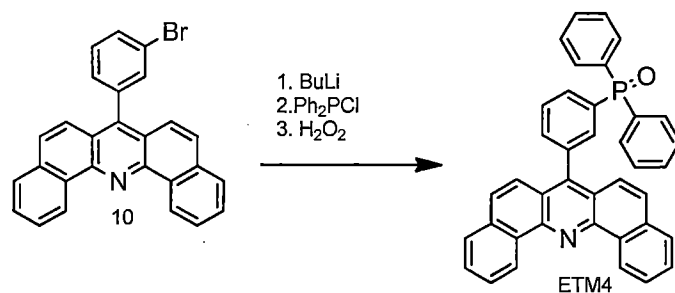
【0059】 第3圖說明以OTFT形式的發明裝置之第三具體實施例，其伴隨半導體層32、源極電極34以及汲極電極35。未圖案化的（介於源極與汲極電極間未圖案化）注入層33提供電荷載子注入以及源極-汲極電極與半導體層間的吸取。OTFT亦包含閘極絕緣物31（其可與源極汲極電極在相同側）以及閘極電極30，此閘極電極30係位於層31不與層32接觸的那一側。顯然地，整個堆疊可以反轉。亦可提供基板。替代地，絕緣層31可為基板。

### 範例

【0060】 使用作為電子傳輸基質的化合物，用於測試發明化合物的效果：



【0061】 ETM1與ETM2係描述於專利申請WO2011/154131（範例4與6），ETM3（CAS編號561064-11-7）為商業上可取得的。根據下列步驟從描述於WO2011/154131之範例3的中間產物(10)合成ETM4：



【0062】 將(10) (4.06 g, 9.35 mmol) 於氬氣下溶解於60 mL無水THF。將溶液冷卻至-78°C，於25 min內逐滴加入正丁基鋰 (2.5 mol/L, 5.6 mL, 14.0 mmol)，並且將反應混合物於那溫度下攪拌半小時。再讓溫度升高至-50°C，並且加入二苯基氯化磷 (2.17 g, 9.82 mmol)。將混合物於室溫下攪拌隔夜。再將反應以甲醇 (MeOH, 30 mL) 平息，並且將溶劑蒸發。將固態殘餘物溶解於50 mL二氯甲烷 (DCM)，再加入8 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液 (重量30%) 並且將混合物攪拌24小時。再將反應混合物以50 mL鹽水與2x50 mL水清洗，乾燥並蒸發有機相。藉由管柱層析法純化粗產物 (SiO<sub>2</sub>、DCM，接著DCM/MeOH 99:1)。再將獲得的泡沫狀產物以40 mL乙腈清洗兩次。

【0063】 產量：3.1g (60%)。淡黃色固體。

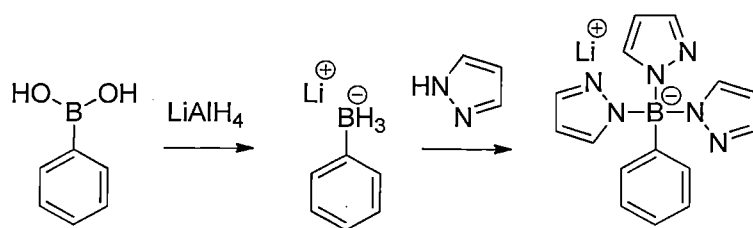
【0064】 NMR：<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121.5 MHz): δ (ppm): 27 (m) <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 9.78 (d, 8.03 Hz, 2H), 7.95 (m, 3H), 7.85 (m, 2H), 7.76 (m, 11H), 7.57 (ddd, 1.39 Hz, 9.84 Hz, 7.24 Hz, 2H), 7.50 (m, 6H)。

【0065】 m.p. 250°C (來自示差掃描熱卡計 (DSC) 波峰)。

### 製備結構式(I)之化合物的合成步驟

【0066】 所有反應係於惰氣環境下執行。使用商業的反應物與試劑而無進一步的純化。將反應溶劑四氫呋喃 (THF)、乙腈 (AcN) 以及二氯甲烷 (DCM) 經由溶劑純化系統 (SPS) 乾燥。

#### 1) 苯基三(1H-吡唑-1-基)硼酸鋰鹽(1)之合成的合成方案



### 1.1) 苯基三氫硼化鋰

**【0067】** 將在30 mL無水二乙基醚中的5.2 g (42.6 mmol, 1 eq.) 苯硼酸的溶液冷卻至 $-5^\circ\text{C}$ 。將在40 mL無水二乙基醚中的氫化鋁鋰 (LAH, 2.75 g, 72.4 mmol, 1.7 eq.) 懸浮液於40分鐘期間分批加至第一個溶液中。混合物恢復到室溫並且再攪拌一小時。未反應的LAH剩餘物經由矽藻土的惰性過濾 (矽藻土墊係以2x20 mL無水二乙基醚清洗) 在來自收集的過濾物之溶劑蒸發與在高度真空下乾燥後，提供4.66 g粗製固體材料 (灰色粉末)，對其以DMSO- $d_6$ 的 $^1\text{H}$ -NMR確認結構。如同下一步驟那般使用此粗產物。

**【0068】**  $^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $d_6$ , 500.13 MHz) :  $\delta$ [ppm]= 8.01 (m, 2H, Ar-H), 7.61 (t,  $J = 7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (t,  $J = 7$  Hz, 1H, Ar-H), 1.88 (m, 3H, 4寬帶來自 $^{11}\text{B}$ - $^1\text{H}$ 耦合)。

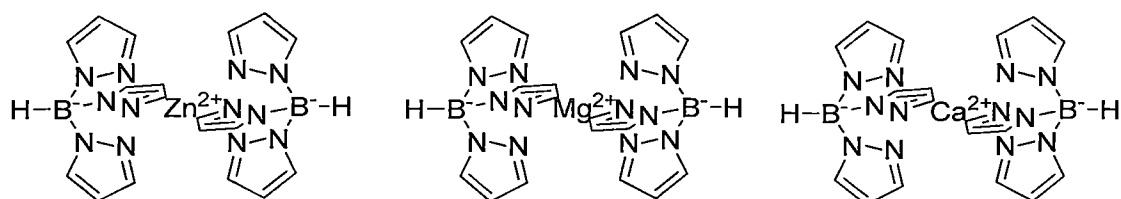
### 1.2) 苯基三(1H-吡啶-1-基)硼酸鋰鹽 (1)

**【0069】** 在密封的熱壓器 (autoclave) 中於氬氣下混合2.4 g (24.5 mmol, 理論上1 eq.) 的1.1)以及100 mL無水甲苯中的6.66 g (98 mmol, 4 eq.) 吡啶。將反應混合物於密封容器中加熱直到到達 $250^\circ\text{C}$ ，再維持此溫度隔夜。在回到室溫後，過濾反應混合物並且將獲得的固體以甲苯清洗，以清除殘餘吡啶。獲得5.0 g灰色粉末 (69%產率)。進一步的純化係經由梯度昇華達成。

**【0070】** ESI-MS : 289m/z。

**【0071】**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500.13 MHz) :  $\delta$ [ppm]= 6.15 (t,  $J = 2$  Hz, 2H), 6.95 (m, 2H), 7.09 (d,  $J = 2$  Hz, 3H), 7.11 (m, 3H), 7.54 (s, 3H)。

### 2) 三(1H-吡啶-1-基)硼氫化物複合物



【0072】 這些複合物的合成係經由下列步驟實現，其由S. Trofimenko 在下列參考文獻中報導：Journal of the American Chemical Society, 89 (13), 3170-3177。合成鋅、鎂與鈣的複合物。

### 2.1) 三(1H-吡啶-1-基)硼氫化鋅(II) (2)

【0073】 將上面引用的合成程序應用至此材料的合成。

【0074】 特徵：白色粉末

【0075】 EI-MS：489 m/z [M-H]<sup>+1</sup>

【0076】 Elem. An. C：43.99% (calc. 43.99%); H: 4.20% (calc. 4.10%); N: 34.16% (calc. 34.20%)。

### 2.2) 三(1H-吡啶-1-基)硼氫化鎂(II) (3)

【0077】 將上面引用的合成程序應用至此材料的合成。

【0078】 特徵：白色粉末

【0079】 EI-MS：449 m/z [M-H]<sup>+1</sup> (來自未昇華的材料)

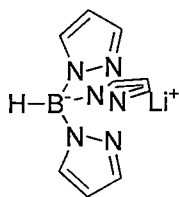
### 2.3) 三(1H-吡啶-1-基)硼氫化鈣(II) (4)

【0080】 將上面引用的合成程序應用至此材料的合成。

【0081】 特徵：白色粉末

【0082】 EI-MS：465 m/z [M-H]<sup>+1</sup>

### 2.4) 三(1H-吡啶-1-基)硼氫化鋰 (5)



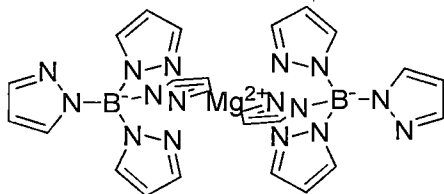
【0083】 亦將上面引用的合成程序應用至鋰鹽的合成。

【0084】 特徵：白色粉末

【0085】 EI-MS : 219 m/z [M-H]<sup>+</sup>

【0086】 Elem. An. C : 49.06% (calc. 49.14%); H: 5.01% (calc. 4.58%);  
N: 38.20% (calc. 38.21%)。

### 3) 四(1H-吡啶-1-基)硼酸鎂 (6)



【0087】 對在100 mL水中之2.04 g (5.5 mmol, 1eq.) 四(1H-吡啶-1-基)硼酸鈉的溶液小心加入在5mL水中之氯化鎂 (262 mg, 2.8 mmol, 1eq.) 溶液，接著加入40 mL水。攪拌混合物4 h，再過濾並且將殘餘物以300 mL水分批清洗，並且乾燥於空氣中，接著是真空下，以提供(6) : 1.28 g (79%)。

【0088】 特徵：白色粉末

【0089】 EI-MS : 582 m/z [M-H]<sup>+</sup> (未昇華樣本)。

【0090】 DSC (純度) : 99.0% (m.p. 355°C)。

### 4) 四(1H-吡啶-1-基)硼酸鋰 (7)

【0091】 將42.0 g (617 mmol) 1H-吡啶以及3.23 g (147 mmol) 硼氫化鋰於熱壓器反應器中混合並且於250°C加熱16 h。在冷卻至室溫後，白色粉末懸浮於120 ml甲苯中並且攪拌一小時。在過濾之後，以甲苯清洗並且於真空中乾燥，獲得28.93 g (69%) 材料。將材料經由梯度昇華純化。以微量分析估算的C、H、N含量 (50.22%，4.3%，39.17%) 與理論數值良好相符 (50.40%，4.2%，39.20%)。

### 5) 昇華資料

【0092】 表格1顯示結構式(I)之範例化合物藉由真空熱蒸發 (VTE) 與其沉積為適當固體基板上之層或者經由其伴隨適當的基質化合物之共同沉積是夠穩定而可應用在電子裝置的加工，以形成包含基質以及結構式(I)之化合物兩者的半導體材料。

【0093】 表格 1

化合物	熔點(°C)	分解溫度(°C)	昇華溫度(°C)	昇華產率(%)
1	345	365	300	66
2	284	>300	175	73
3	281 (未昇華)	>300 (未昇華)	205	71
4	280	367	210	46
5	268	332	198	80
6	355	>360	267	76

### 裝置範例

#### 【0094】 比較性範例1

【0095】 第一藍色發射裝置係經由將100 nm厚的Ag之陽極沉積於玻璃基板而製造。將40 nm HTM2摻雜層（基質對摻雜物重量比率97：3）隨後沉積為電洞注入以及傳輸層，接著是92 nm未摻雜的HTM2層。後來，將以NUBD370（Sun Fine Chemicals）摻雜的ABH113（Sun Fine Chemicals）藍色螢光發光層（基質摻雜物比率97：3 wt%）以20 nm的厚度沉積。將根據ETM1的化合物之36 nm層沉積於發光層作為ETL。1 nm厚的喹啉鋰層（LiQ）接著ETM1層。隨後，將Mg：Ag層（90：10 wt%）以12 nm的厚度沉積為透明陰極，接著是60 nm的HTM2作為頂蓋層。

【0096】 此裝置於10 mA/cm<sup>2</sup>電流密度下展現4.2 V電壓，於10 mA/cm<sup>2</sup>電流密度下122 cd/m<sup>2</sup>的亮度，於相同電流密度下伴隨1.2 cd/A電流效率。

【0097】 在整個堆疊中HTM2可被HTM1取代而伴隨相似的結果。

#### 比較性範例2

【0098】 製作如同比較性範例1中相似的裝置，所不同的是將ETL沉積為伴隨重量比率1：1、介於ETM1與LiQ間36 nm厚的混合物層。

【0099】 此裝置於10 mA/cm<sup>2</sup>電流密度下展現4.0 V電壓，於10 mA/cm<sup>2</sup>電流密度下260 cd/m<sup>2</sup>的亮度，於相同電流密度下伴隨2.6 cd/A電流效率。

### 發明的範例1

【0100】 製作如同比較性範例1中相似的裝置，所不同的是將ETL沉積為伴隨重量比率1：1、介於化合物(7)與ETM1間36 nm厚的混合物層。

【0101】 此裝置於10 mA/cm<sup>2</sup>電流密度下展現稍微增加的4.37 V電壓，於10 mA/cm<sup>2</sup>電流密度下顯著提高的663 cd/m<sup>2</sup>亮度，於相同電流密度下伴隨6.6 cd/A電流效率。這些數值對於藍色發光OLED來說是出奇地好。鑑於此高性能，在較低電壓下，相較於比較性範例之OLED以相同或更高的光強度操作OLED是可能的。

### 比較性範例3

【0102】 製作如同比較性範例1中相似的裝置，所不同的是將ETL沉積為伴隨重量比率1：1、介於ETM2與LiQ間36 nm厚的混合物層。

【0103】 此裝置於10 mA/cm<sup>2</sup>電流密度下展現4.7 V電壓，於10 mA/cm<sup>2</sup>電流密度下452 cd/m<sup>2</sup>的亮度，於相同電流密度下伴隨4.5 cd/A電流效率。

### 發明的範例2

【0104】 製作如同比較性範例3中相似的裝置，所不同的是將ETL沉積為伴隨重量比率1：1、介於ETM2與化合物(7)間36 nm厚的混合物層。

【0105】 此裝置於10 mA/cm<sup>2</sup>電流密度下展現4.3 V電壓，於10 mA/cm<sup>2</sup>電流密度下673 cd/m<sup>2</sup>的亮度，於相同電流密度下伴隨6.7 cd/A電流效率。

【0106】 此發明範例與比較性範例3唯一的不同為根據結構式(I)的化合物。以此替換，裝置具有所有關鍵特徵之驚人的強化：於更低電壓下、以高更多之性能操作。裝置的壽命在以97%的初始亮度、10 mA/cm<sup>2</sup>的電流密度下為多於50 h，其較比較性範例2的37 h多更多。

【0107】 伴隨其他ETM與根據結構式(I)之化合物的OLED展現了相似的性能改善，如同表格2所顯示的：

化合物	ETL 基質	於 10 mA/cm <sup>2</sup> 之電壓 (V)	CIE 1931 x	CIE 1931 y	於 10 mA/cm <sup>2</sup> 之 QEff (%) <sup>2</sup>
(1)	3	4,9	0,145	0,120	5,8
(1)	4	4,0	0,165	0,105	8,5
(2)	3	4,8	0,198	0,095	4,7
(3)	3	4,7	0,138	0,096	5,6
(5)	3	3,6	0,136	0,104	7,0
(5)	2	4,4	0,138	0,092	6,7
(6)	3	4,1	0,137	0,096	6,1
(6)	2	5,5	0,139	0,105	5,8
(7)	3	4,3	0,134	0,098	5,2
(7)	2	4,1	0,137	0,108	6,1
(7)	4	3,8	0,162	0,110	6,3
LiQ	3	4,3	0,132	0,108	5,1
LiQ	2	4,9	0,128	0,096	3,8
LiQ	4	4,7	0,142	0,104	4,7

【0108】 這些結果顯示包含結構式(I)之化合物的發明裝置不僅為使用已知LiQ作為電子注入添加劑之裝置的有用替代方案。結構式(I)之化合物的用途顯著地擴大電子傳輸改良添加劑的提供，容許超越本領域已知之限制而改善與最佳化裝置的性能。

【0109】 揭露於前文描述、申請專利範圍與圖式中的特徵為材料，其可分別地與在它們的任意組合中，以其不同的形式實現本發明。

### 【符號說明】

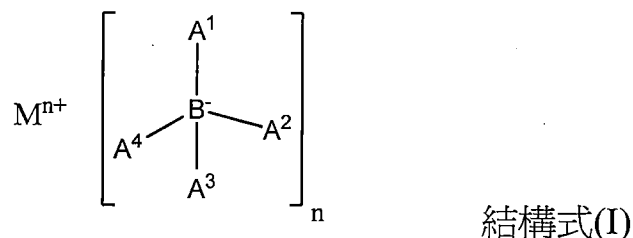
#### 【0110】

- 10、20            基板
- 11、21           陽極
- 12、22           EML/吸收層
- 13                EIL
- 14、24           陰極

23	ETL
30	閘極電極
31	閘極絕緣物
32	半導體層
33	注入層
34	源極電極
35	汲極電極
EIL	電子注入層
EML	發射層
ETL	電子傳輸層

## 申請專利範圍

1. 一種有機電子裝置，包括一第一電極、一第二電極、以及該第一與該第二電極之間的一實質有機層，該實質有機層包括根據結構式(I)的一化合物：



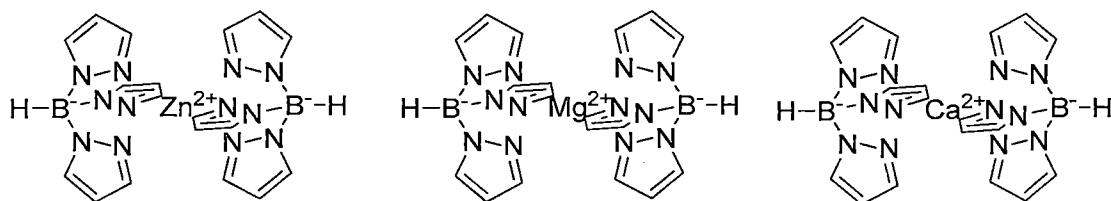
其中M為一金屬離子， $A^1 - A^4$ 中的每一個係獨立地選自H、被取代的或未被取代的C6-C20芳基、以及被取代的或未被取代的C2-C20雜芳基，且n為該金屬離子的一原子價，

其中該裝置係選自一有機發光二極體、一有機太陽能電池以及一有機場效應電晶體，

該有機發光二極體中的該第一電極是一陽極，該有機發光二極體中的該第二電極是一陰極，該有機發光二極體更包括該陽極與該陰極之間的一發光層，且該有機發光二極體中的該實質有機層被包含於該陰極與該發光層之間。

2. 如申請專利範圍第1項所述的有機電子裝置，其中n為1或2。
3. 如申請專利範圍第1或2項所述的有機電子裝置，其中M是一鹼金屬或一鹼土金屬。
4. 如申請專利範圍第1項所述的有機電子裝置，其中從 $A^1 - A^4$ 選出的至少三基團為含氮的雜芳基。
5. 如申請專利範圍第4項所述的有機電子裝置，其中含氮的雜芳基是經由一B-N鍵而與中央硼原子鍵結。
6. 如申請專利範圍第5項所述的有機電子裝置，其中該雜芳基為吡唑基。
7. 如申請專利範圍第1項所述的有機電子裝置，其中M是Mg或Li。

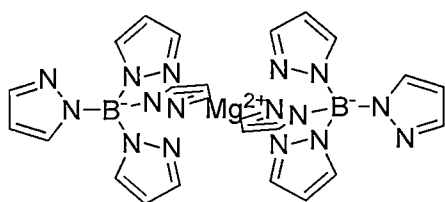
8. 如申請專利範圍第1項所述的有機電子裝置，其中該實質有機層包括一電子傳輸基質化合物。
9. 如申請專利範圍第8項所述的有機電子裝置，其中該電子傳輸基質化合物包括一咪唑或一P=O官能基。
10. 如申請專利範圍第8項所述的有機電子裝置，其中根據結構式(I)的該化合物以及該電子傳輸基質化合物是以一同質混合物的形式存在於該實質有機層。
11. 如申請專利範圍第1項所述的有機電子裝置，其中該有機發光二極體包括一發光聚合物。
12. 如申請專利範圍第1項所述的有機電子裝置，其中結構式(I)的該化合物為是從具有下列結構式的三(1H-吡唑-1-基)硼氫化鋅(II) (2)、三(1H-吡唑-1-基)硼氫化鎂(II) (3)、三(1H-吡唑-1-基)硼氫化鈣(II) (4)以及四(1H-吡唑-1-基)硼酸鎂(6)選出：



(2)

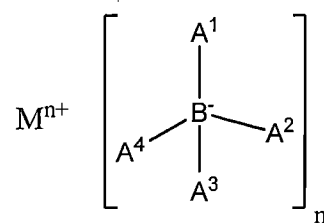
(3)

(4)



(6)

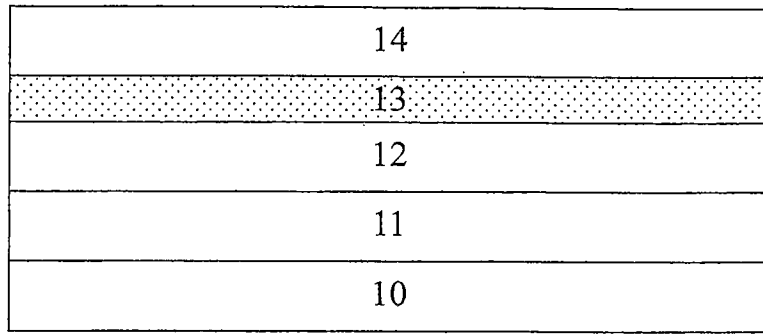
13. 如申請專利範圍第1項所述的有機電子裝置，其中包括根據結構式(I)的該化合物的該實質有機層與該發光層相鄰。
14. 一種根據結構式(I)的一化合物在一有機電子裝置中用於改善該裝置的一相鄰電子傳輸層中的電子注入的用途，



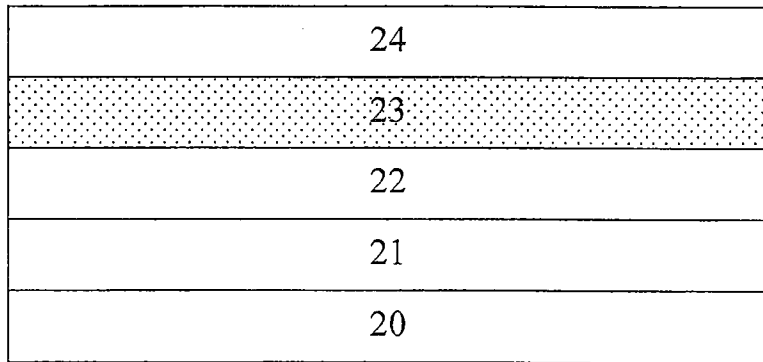
結構式(I)

其中M為一金屬離子，A<sup>1</sup> - A<sup>4</sup>中的每一個係獨立地選自H、被取代的或未被取代的C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基以及被取代的或未被取代的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>雜芳基，且n為該金屬離子的原子價。

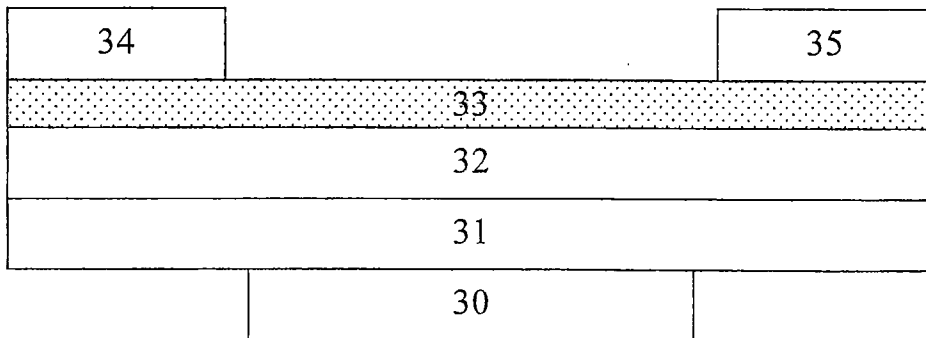
# 圖式



第1圖



第2圖



第3圖